



2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS

ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DE PARÂMETROS CINÉTICOS NA BIODEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS PETROQUÍMICOS EM RIOS.

Takeshita, E. V. ; Krause, B. B. ; Ulson de Souza, A. A. ; Guelli U. Souza, S. M. A.

Universidade Federal de Santa Catarina - Centro Tecnológico - Departamento de
Engenharia Química e Engenharia de Alimentos - CEP: 88040-900 - C.P 476 –
Florianópolis – SC – Brasil - Telefone: (0-xx-48) 331-9448 – Fax: (0-xx-48)331-9687 –E-
mail: selene@enq.ufsc.br

Resumo – O objetivo deste trabalho é simular a descarga e a biodegradação de compostos solúveis provenientes de uma das várias ramificações da Indústria do Petróleo em rios. É utilizado um modelo unidimensional em regime transiente para representar o processo de transferência de massa no rio. Uma descarga contendo cinco compostos (isopropanol, acetona, metanol, fenol e LAS), obtidos por vias petroquímicas, é simulada e os perfis de concentração destes são obtidos numericamente. O efeito da biodegradação sobre o perfil de concentração destes poluentes é analisado. Os modelos cinéticos de Monod, Haldane e uma cinética de primeira ordem são estudados e sua influência sobre o perfil de concentração analisada. A influência do aumento da temperatura sobre a elevação da taxa de reação de primeira ordem é verificada.

Palavras-Chave: produtos petroquímicos; biodegradação; transferência de massa; temperatura.

Abstract – The objective of this work is to simulate a discharge and biodegradation of soluble products proceeding from one of the some ramifications of the Petroleum Industry in rivers. The one-dimensional model in transient regime is used to represent the mass transfer process in the river. A discharge with five species (isopropanol, acetone, methanol, phenol and LAS), gotten for petrochemical process, is simulated and the concentration profiles are obtained. The effect of the biodegradation on the concentration profile of these pollutants is verified. The kinetic models of Monod, Haldane and first-order are used to obtain the concentration profile in rivers. It is studied the influence of the temperature on biodegradation of these petrochemical products.

Keywords: petrochemical; biodegradation; mass transfer; temperature.

1. Introdução

A água é um recurso renovável, porém limitado. Os recursos hídricos estão sendo comprometidos pela degradação doméstica, industrial e agrícola e por desequilíbrios ambientais. O despejo de efluentes em rios é um grave problema ambiental e econômico, que tem recebido importância cada vez maior da sociedade à medida que cresce a conscientização sobre as limitações dos recursos hídricos.

As Indústrias do Petróleo e Petroquímica geram efluentes de alto grau de toxicidade, especialmente hidrocarbonetos de elevada massa molecular. Apesar da crescente preocupação em relação à poluição, que se reflete no aumento e modernização das estações de tratamento, não está descartada a hipótese de ocorrerem acidentes, acarretando em sérias conseqüências.

Este estudo consiste na utilização de um modelo computacional para simular a descarga de diversos poluentes petroquímicos e que utiliza o processo de biodegradação como forma de removê-los do rio. Através da solução do algoritmo computacional, pode-se obter o perfil de concentração dos poluentes ao longo do comprimento do rio, para um determinado instante de tempo, contado a partir do início do despejo, e com o passar do tempo, em uma posição fixa do rio.

A importância da biodegradação, como meio de degradar um poluente, é verificada através da análise dos perfis onde este processo não está presente. A influência da temperatura do rio é outro fator que afeta significativamente a taxa de reação bioquímica. A comparação entre os resultados obtidos com três diferentes cinéticas reforça a necessidade de um completo entendimento do processo de biodegradação, que acontece no meio considerado, para a obtenção de resultados mais próximos da realidade.

2. Modelagem do Problema

O modelo matemático baseado na equação de conservação da espécie química A, que rege o fenômeno de transporte e biodegradação de um poluente ao longo de um rio, conforme Cremasco (1998), é representado na Equação 1, onde S_A é a concentração mássica da espécie A em Kg/m^3 , t é o tempo em s, \bar{n}_A é o fluxo total mássico da espécie química A em $\text{Kg/m}^2 \cdot \text{s}$ e r_A é a taxa de reação química/bioquímica por unidade de volume, em $\text{Kg/m}^3 \cdot \text{s}$.

$$\frac{\partial S_A}{\partial t} + \bar{\nabla} \cdot \bar{n}_A = r_A \quad (1)$$

O movimento de uma espécie química A, sendo transportada por um rio, será governado pelos fenômenos de difusão/dispersão e convecção. O fluxo total mássico, descrito pela equação 2, é a soma das parcelas convectiva e difusiva/dispersiva, onde D é o coeficiente de difusão/dispersão do soluto A no meio B, em m^2/s e \bar{v} é o vetor velocidade média mássica, em m/s .

$$\bar{n}_A = -D \cdot \bar{\nabla} S_A + S_A \bar{v} \quad (2)$$

A substituição da Equação 2 na Equação 1 fornece a Equação 3.

$$\frac{\partial S_A}{\partial t} + \bar{\nabla} \cdot (S_A \bar{v}) = \bar{\nabla} \cdot (D \cdot \bar{\nabla} S_A) + r_A \quad (3)$$

As seguintes hipóteses foram adotadas para descrever o processo de transferência de massa ao longo do comprimento do rio: modelo unidimensional; a velocidade do rio e a pressão são constantes; adota-se um coeficiente de dispersão longitudinal, na direção do escoamento do rio. Desta forma, a Equação 3 pode ser reescrita como:

$$\frac{\partial S_A}{\partial t} + u_x \frac{\partial S_A}{\partial x} = D_x \frac{\partial^2 S_A}{\partial x^2} + r_A \quad (4)$$

O termo de reação bioquímica r_A pode ser representado por uma reação de primeira ordem, ou por modelos cinéticos onde a taxa de remoção de substrato depende, em particular, da taxa de crescimento bacteriano como acontece com as Equações de Monod e de Haldane. O conhecimento dos modelos cinéticos de biodegradação permite avaliar a persistência dos poluentes nos diferentes meios, possibilitando assim, uma previsão dos danos que podem causar ao ambiente. A informação sobre a cinética de biodegradação de um poluente é muito importante porque caracteriza o tempo de permanência deste no meio, permite prever o nível provável em um tempo futuro e possibilita avaliar se ele será eliminado antes de ser transportado para locais onde seres humanos, animais ou plantas possam estar expostos.

A equação cinética de primeira ordem é dada pela Equação 5, onde k é a constante cinética da taxa de biodegradação, dada em s^{-1} , e S_A é a concentração de substrato, em Kg/m^3 .

$$-r_A''' = -\frac{dS_A}{dt} = k \cdot S_A \quad (5)$$

A constante k de reação é uma função fortemente dependente da temperatura, sendo que esta dependência é representada matematicamente pela Equação de Arrhenius (Equação 6), segundo Larson (1980), onde k_1 é a constante cinética de biodegradação na temperatura T_1 e k_2 é a constante cinética na temperatura T_2 , E é a energia de ativação e R é a constante universal dos gases.

$$k_2 = k_1 \cdot \exp\left[\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right] \quad (6)$$

A Equação de Monod é dada pela Equação 7, onde μ é a velocidade de crescimento específica, em s^{-1} , μ_{\max} é a velocidade máxima de crescimento específica, s^{-1} , S_A é a concentração de substrato limitante, em Kg/m^3 , e K_s é a constante de meia saturação, em Kg/m^3 .

$$\mu = \mu_{\max} \frac{S_A}{K_s + S_A} \quad (7)$$

Alguns compostos, como o fenol, exibem características de auto-inibição de sua biodegradação a altas concentrações de substrato devido a sua ação bactericida. Para estes casos, foi proposto o Modelo de Haldane (Kumaran e Paruchuri, 1997), descrito pela Equação 8, onde K_i é a constante de inibição, em Kg/m^3 .

$$\mu = \mu_{\max} \frac{S_A}{K_s + S_A + \frac{S_A^2}{K_i}} \quad (8)$$

Para uma velocidade de crescimento específica μ definida como $\frac{1}{X} \frac{dX}{dt}$, onde X é a concentração de células secas, em Kg/m^3 e t é o tempo em s , pode-se relacionar a taxa de crescimento celular com o consumo de substrato pela Equação 9, onde Y_{X/S_A} é o fator de conversão do substrato em célula, dado por Kg de célula seca produzida/ Kg substrato consumido:

$$\frac{dS_A}{dt} = -\frac{1}{Y_{X/S_A}} \frac{dX}{dt} \quad (9)$$

Para a resolução da equação diferencial 4 foi utilizado o método de Diferenças Finitas Centrais (Maliska, 1995).

2.1 Condições de Contorno e Inicial

Para a resolução do problema de transferência de massa e biodegradação em regime transiente de poluentes petroquímicos em um rio, com descarga contínua, foram adotadas as seguintes condições de contorno e inicial:

$$\text{Condição Inicial: } S_A(0, x) = 0; \quad (10)$$

$$\text{Condição de Contorno 1: C.C. 1 - } S_A(t, 0) = S_{A0}; \quad (11)$$

$$\text{Condição de Contorno 2: C. C. 2 - } \left. \frac{\partial S_A}{\partial x} \right|_{x=L} = 0 \quad (12)$$

onde t é o tempo, x é a distância do ponto de descarga do poluente e L é o comprimento do rio.

Para o despejo de poluentes que ocorre, não de maneira contínua, mas como uma descarga de algumas horas, a condição de contorno adotada é uma função seno que reproduz um pulso, indicando que num determinado instante inicia-se o despejo e a concentração do poluente vai aumentando até atingir um valor máximo S_{Am} , quando então o problema é detectado e sanado, com a concentração decaindo gradativamente até zero em um tempo final, sendo θ o tempo de duração do despejo.

$$S_A(t,0) = \begin{cases} S_{Am} \cdot \text{sen}(\mathbf{p} / \mathbf{q}), & 0 \leq t \leq \mathbf{q} \\ 0, & t > \mathbf{q} \end{cases} \quad (13)$$

3. Resultados

Neste trabalho foi estudada a biodegradação dos compostos: isopropanol, acetona, metanol, fenol e LAS (alquilbenzeno sulfonado linear), cujas constantes de biodegradação de 1ª ordem são dadas por Pitter (1976) e Larson (1980). Os parâmetros utilizados nas simulações foram: coeficiente de dispersão longitudinal de 29 m²/s; velocidade do rio de 0,5 m/s e comprimento de 45 Km; concentração inicial dos poluentes no rio de 7 mg/l.

As Figuras 1 e 2 foram obtidas para a descarga contínua de isopropanol, com taxa de reação bioquímica de primeira ordem. Na Figura 1 são plotados os perfis de concentração do poluente ao longo do rio para 3, 4 e 6 horas após o início do despejo e para situações onde o processo de biodegradação não está presente. Esta figura ilustra como o composto avança ao longo do rio após vários instantes de tempo. Nas curvas (a, b e c), onde a biodegradação não ocorre, o poluente apenas é deslocado ao longo do rio com o passar do tempo, mantendo sua concentração máxima. Já para as curvas com o processo cinético, a concentração total de isopropanol no rio diminui com o tempo, mostrando a importância deste processo sobre a remoção de poluentes do meio hídrico.

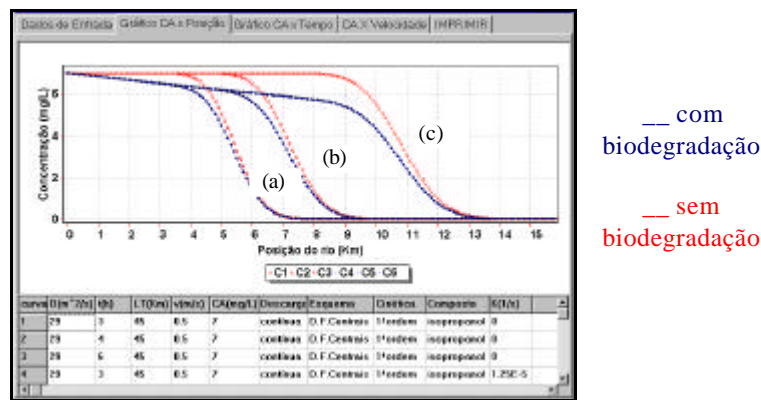


Figura 1. Perfil de concentração do isopropanol após 3 (a), 4 (b) e 6 (c) horas do início do despejo para processos com e sem biodegradação do poluente.

A Figura 2 mostra os perfis de concentração do isopropanol em função do tempo, para as posições de 10, 20 e 30 Km após o ponto de descarga. Para as curvas em que a biodegradação não está presente, a concentração final de poluente sempre atinge o valor máximo inicial após um determinado intervalo de tempo. Ao contrário, para as curvas com remoção de poluente por via microbiana, nota-se uma apreciável alteração da concentração final com o passar do tempo para as diferentes posições. Verifica-se que, na posição de 30 Km após o ponto de descarga, após 20 horas, a concentração do isopropanol atinge o valor de 48,57 % da concentração inicial descarregada.

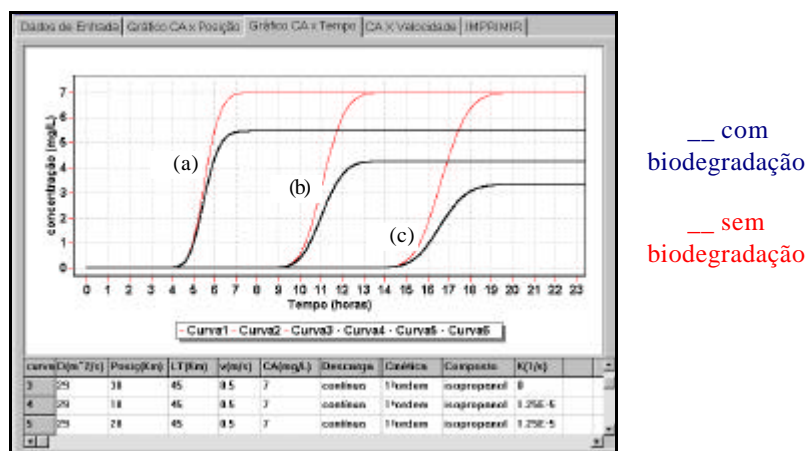


Figura 2. Perfil de concentração do isopropanol para diferentes posições do rio (10 (a), 20 (b), 30 Km (c) após o ponto de descarga), com e sem biodegradação do poluente.

A Figura 3 apresenta uma descarga acidental com duração de 1,5 h e constituída de 4 poluentes: acetona, isopropanol, metanol e fenol. Utilizou-se uma cinética de primeira ordem e a análise foi feita para um tempo de 8 horas

após o despejo ter ocorrido. Verifica-se que o pulso de poluentes avança ao longo do rio e é consumido, pois sua concentração diminui com o tempo. A concentração máxima de acetona e fenol, após 8 hs, atinge o valor de 45,71% da concentração inicial, enquanto que de isopropanol e metanol chega a 38,57 % e 44,29 %, respectivamente.

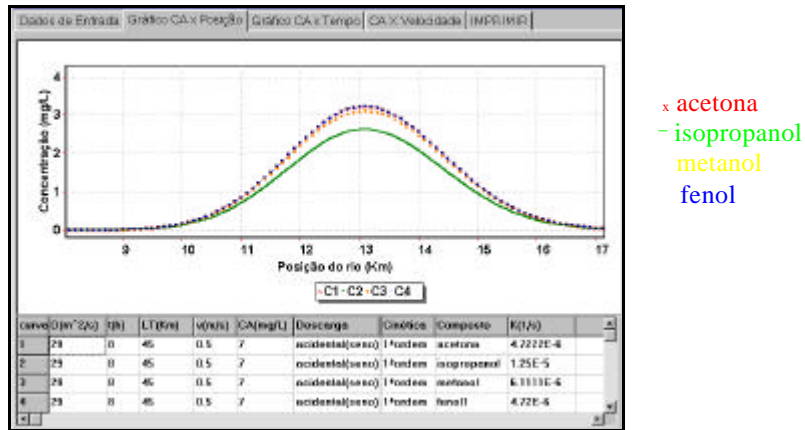


Figura 3. Descarga acidental de 1,5 h de duração com 4 poluentes (acetona, isopropanol, metanol e fenol) e para o tempo de 8 hs após o despejo ter ocorrido.

O efeito de diferentes cinéticas de biodegradação é ilustrado na Figura 4, onde são apresentadas curvas com os modelos de Monod, Haldane e com uma cinética de primeira ordem. A descarga é contínua, o poluente é o fenol e o tempo de análise é de 5 horas. Pode-se verificar que, para baixas concentrações, os modelos de Monod e Haldane apresentam comportamento semelhante, pois o termo inibidor S^2/K_i , presente no modelo de Haldane, exerce pouca influência nestas condições. Em contrapartida, há grande diferença entre estas cinéticas e a de primeira ordem, denotando uma menor degradação do substrato provocada por esta. Por exemplo, após 5 hs do início da descarga, na posição de 4 Km do ponto de despejo, a concentração do fenol é de 98,28% da concentração inicial com uma cinética de primeira ordem, e de 54,28% para as cinéticas de Monod e Haldane.

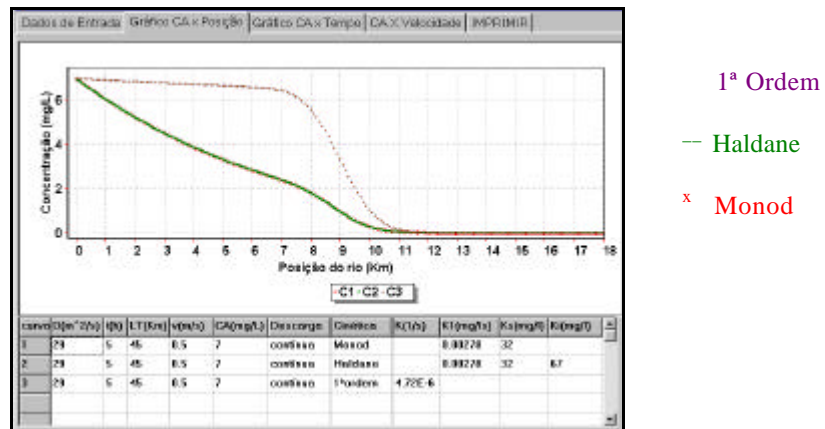


Figura 4. Efeito de diferentes cinéticas de biodegradação sobre o perfil de concentração do fenol (Cinéticas de Monod, Haldane e 1ª ordem) para uma descarga contínua, após 5 horas.

A influência da temperatura sobre a taxa de reação de primeira ordem pela aplicação da Equação de Arrhenius é ilustrada na Figura 5. O poluente analisado é o LAS, alquilbenzeno sulfonado linear, um detergente obtido por via petroquímica e muito usado na Indústria Têxtil. O aumento da temperatura ambiente representa melhores condições naturais para o consumo biológico, e um aumento na taxa de reação do efluente no rio. Na Figura 5 tem-se o perfil de concentração do LAS com o tempo para as temperaturas de 10°C, 25°C e 40°C, em uma posição fixa de 20 quilômetros desde o local da descarga. A 10°C, a constante cinética do LAS é de $1,46 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, mas ultrapassa o dobro de seu valor a 25°C. A 40°C, a constante cinética atinge um valor quase cinco vezes maior do que a 10°C. Por esta figura nota-se também a não-linearidade da relação entre a temperatura e a constante cinética, pelo fato de a diferença entre as curvas de 25°C e 40°C ser maior do que entre 10°C e 25°C. Verifica-se que a concentração do LAS, a 20 Km da descarga, após 7 hs, é de 6,8; 6,6 e 6,0 mg/l para as temperaturas de 10°C, 25°C e 40°C, respectivamente.

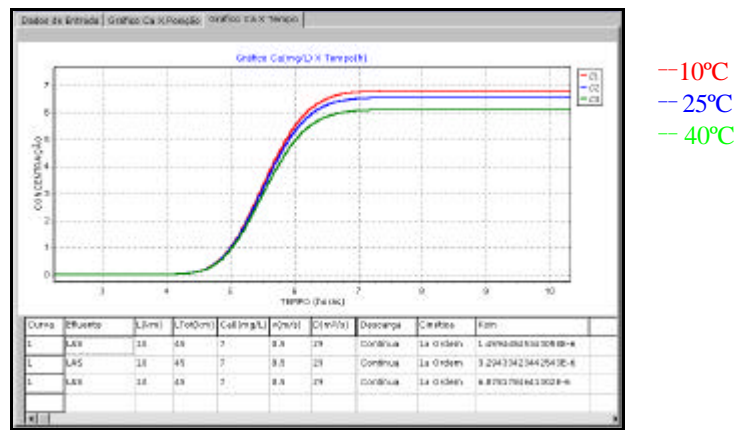


Figura 5. Efeito da temperatura sobre o perfil de concentração do LAS com cinética de primeira ordem, para a posição de 20 Km do ponto de descarga.

4. Conclusão

Neste trabalho é estudado o processo de biodegradação dos compostos petroquímicos: isopropanol, acetona, metanol, fenol e LAS, em rios. A modelagem do processo de transferência de massa, com reação bioquímica, está baseada na equação da conservação da espécie química. O algoritmo computacional desenvolvido utiliza o método de Diferenças Finitas Centrais para a solução da equação governante. Foram obtidos perfis de concentração do isopropanol ao longo do rio para diferentes instantes de tempo e, com o passar do tempo para diferentes posições após o ponto de descarga do poluente. Uma descarga acidental, contendo acetona, isopropanol, metanol e fenol, com duração de 1,5 horas, foi analisada para um tempo de 8 horas após o início do despejo. Foram obtidos os perfis de concentração do fenol com os modelos de Monod, Haldane e com uma cinética de primeira ordem a fim de se verificar o efeito de diferentes cinéticas de biodegradação sobre a concentração do poluente em rios. A influência da temperatura sobre a taxa de reação de primeira ordem é analisada. Desta forma, é possível prever a concentração de produtos petroquímicos em rios para diferentes possibilidades de acidentes, visando auxiliar na determinação da região afetada. O presente estudo permite prever a concentração destes produtos petroquímicos para diferentes condições operacionais e identificar as regiões que apresentam concentração superior à permitida pela legislação ambiental.

5. Agradecimentos

Este trabalho foi realizado com o apoio financeiro da Agência Nacional do Petróleo - ANP e da Financiadora de Estudos e Projetos - FINEP, através do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás Natural - PRH09 -ANP/MME/MC, e também com o apoio financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, através do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica - PIBIC/CNPq - BIP/UFSC.

6. Referências

- CREMASCO, M. A. *Fundamentos de Transferência de Massa*, Editora da UNICAMP, Campinas, 1998.
- KUMARAN, P. e PARUCHURI, Y.L. Kinetics of Phenol Biotransformation. *Water Res.*, v. 31, n 1, p.11-22, 1997.
- LARSON, R. J. Role of Biodegradation Kinetics in Predicting Environmental Fate in MAKI, A. W.; DICSON, K. L. e CAIRNS, J. Jr. Biotransformation and Fate of Chemicals in Aquatic Environment. *Washington American Society for Microbiology*, p. 67-86, 1980.
- MALISKA, C. R. *Fundamentos de Transferência de Calor e Mecânica dos Fluidos Computacional*, LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., Rio de Janeiro, 1995.
- PITTER, P. Determination of Biological Degradability of Organic Substances. *Wat. Res.*, v. 10, p. 231-235, 1976.